

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-048990
(43)Date of publication of application : 20.02.1996

(51)Int.CI. C10M169/04
// (C10M169/04
C10M105:06
C10M105:36
C10M107:24
C10M105:20
C10M137:04
C10M131:04
C10N 40:30)

(21) Application number : 06-201323

(71)Applicant : NIPPON OIL CO LTD

(22) Date of filing : 03.08.1994

(72)Inventor : TAKIGAWA KATSUYA
SASAKI UMEKICHI
SUDA SATOSHI

(54) REFRIGERATOR OIL COMPOSITION AND FLUID COMPOSITION FOR REFRIGERATOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a refrigerator oil composition which is usable together with an HFC refrigerant comprising HFC-134a, does not cause seizing in the compressor of a refrigerator, and has excellent lubricating properties and long-term high reliability; and to obtain a fluid composition for refrigerator use which contains the composition and an HFC refrigerant comprising HFC-134a.

CONSTITUTION: A refrigerator oil for an HFC refrigerant comprising HFC-134a which oil comprises 70-99wt.% alkylbenzene ingredient 60wt.% or more of which is accounted for by one or more alkylbenzenes having a mol.wt. of 200-350 and 30-1wt.% synthetic oil containing oxygen. The oil composition comprises 100 pts.wt. refrigerator oil and 0.005-5.0 pts.wt. phosphoric ester compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3384512

[Date of registration] 27.12.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-48990

(43)公開日 平成8年(1996)2月20日

(51)Int.Cl.
C 10 M 169/04
// (C 10 M 169/04
105: 06
105: 36
107: 24

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 4 FD (全 16 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-201323
(22)出願日 平成6年(1994)8月3日

(71)出願人 000004444
日本石油株式会社
東京都港区西新橋1丁目3番12号
(72)発明者 渡川 克也
神奈川県横浜市中区千島町8番地日本石油
株式会社中央技術研究所内
(72)発明者 佐々木 梅吉
神奈川県横浜市中区千島町8番地日本石油
株式会社中央技術研究所内
(72)発明者 須田 聰
神奈川県横浜市中区千島町8番地日本石油
株式会社中央技術研究所内
(74)代理人 弁理士 伊東 長雄 (外1名)

(54)【発明の名称】 冷凍機油組成物および冷凍機用流体組成物

(57)【要約】

【目的】 HFC-134aを含有するHFC冷媒と共に用いることのできる、冷凍圧縮機の焼付きが発生せず、潤滑性に優れ、かつ長期にわたって高い信頼性が得られる冷凍機油組成物、並びにその冷凍機油組成物と、HFC-134aを含有するHFC冷媒とを含有する冷凍機用流体組成物を提供すること。

【構成】 (A)分子量が200~350のアルキルベンゼンを(A)成分全量基準で60重量%以上含有するアルキルベンゼン、70~99重量%、および、(B)酸素を含有する合成油、30~1重量%、からなる、HFC-134aを含有するHFC冷媒用冷凍機油；並びに該冷凍機油100重量部に対して、(C)リン酸エステル系化合物、0.005~5.0重量部を配合してなる、HFC-134aを含有するHFC冷媒用冷凍機油組成物。

FP04-0242-
00WO-NM
04.11.09
SEARCH REPORT

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 分子量が200～350のアルキルベンゼンを(A)成分全量基準で60重量%以上含有するアルキルベンゼン、70～99重量%、および、(B) 酸素を含有する合成油、30～1重量%、からなる、HFC-134aを含有するHFC冷媒用冷凍機油。

【請求項2】 (A) 分子量が200～350のアルキルベンゼンを(A)成分全量基準で60重量%以上含有するアルキルベンゼン、70～99重量%、および、

(B) 酸素を含有する合成油、30～1重量%、からなる混合基油100重量部に対して、

(C) リン酸エステル系化合物、0.005～5.0重量部を配合してなる、HFC-134aを含有するHFC冷媒用冷凍機油組成物。

【請求項3】 [I] HFC-134aを含有するHFC冷媒、ならびに、

[II] (A) 分子量が200～350のアルキルベンゼンを(A)成分全量基準で60重量%以上含有するアルキルベンゼン、70～99重量%、

および、(B) 酸素を含有する合成油、30～1重量%、

からなる冷凍機油を含有する冷凍機用流体組成物。

【請求項4】 [I] HFC-134aを含有するHFC冷媒、ならびに、

[II] (A) 分子量が200～350のアルキルベンゼンを(A)成分全量基準で60重量%以上含有するアルキルベンゼン、70～99重量%、

および、(B) 酸素を含有する合成油、30～1重量%、

からなる混合基油100重量部に対して、(C) リン酸エステル系化合物、0.005～5.0重量部を配合してなる冷凍機油組成物を含有する冷凍機用流体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は冷凍機油組成物および冷凍機用流体組成物に関し、詳しくは特定の性状を有するアルキルベンゼンおよび合成油からなる混合基油を用いてなる、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC-134a)を含有するHFC冷媒用として有用な冷凍機油組成物およびその冷凍機油組成物を含有する冷凍機用流体組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年のオゾン層破壊の問題から、従来より冷凍機器の冷媒として使用してきたCFC(クロロフルオロカーボン)およびHFC(ハイドロクロロフルオロカーボン)が規制の対象となり、これらに代わってHFC(ハイドロフルオロカーボン)が冷媒として使用されつつある。

【0003】このHFC冷媒用の冷凍機油としては、H

FCと相溶するPAG(ポリアルキレンゲリコール)、エステル等が検討あるいは使用されている。例えばPAGについては米国特許4,755,316号、特開平1-198694号、同1-256594号、同1-259093号、同1-259094号、同1-259095号、同1-274191号、同2-43290号、同2-55791号、同2-84491号等に記載されており、エステルについては公表平3-505602号、特開平3-88892号、同2-128991号、同3-128992号、同3-200895号、同3-227397号、同4-20597号、同4-72390号、同4-218592号、同4-249593号等に記載されている。

【0004】しかしながらPAGは吸湿性が高く、電気特性(体積抵抗率)が良くない。また、エステル油は、その構造上、加水分解を起こし、酸を発生する可能性があり、種々の不都合が起こることが予測される。また、これらの油を使用した場合、鉛油/CFC、あるいは鉛油/HFCの系に比べて潤滑性が劣るという大きな問題を有している。

【0005】一方、特開平5-157379には、冷媒と相溶しない冷凍機油を用いたHFC-134a冷媒用冷凍システムについて記載されており、相溶しない油としてアルキルベンゼンが挙げられている。また、特開平5-59386には、炭化水素化合物とエステルあるいはエーテルとの混合油を用いたテトラフルオロエタン用冷凍機油について記載されている。しかしながら、通常のアルキルベンゼンをHFC-134a用冷凍機油として用いた場合にはシステム側での特別の工夫が必要であり、このような工夫なしに通常のアルキルベンゼンをHFC-134a冷媒用冷凍システムに用いた場合には、長期間の運転で冷凍圧縮機の焼付きが発生する可能性のあることが明らかとなった。

【0006】本発明者らは、加水分解や吸湿性の懸念のないアルキルベンゼンに着目し、鋭意研究を重ねた結果、特定の性状を有するアルキルベンゼンおよび特定の合成油の混合物をHFC-134a冷媒用冷凍機油として用いることにより、冷凍圧縮機の焼付きが発生せず、長期にわたって高い信頼性が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】さらに本発明者らは、上記の特定性状を有するアルキルベンゼンと合成油とからなる混合基油にリン酸エステル系化合物を特定量配合することにより、その耐摩耗性、耐荷重性が大きく改善されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、HFC-134aを含有するHFC冷媒と共に用いることのできる、冷凍圧縮機の焼付きが発生せず、潤滑性に優れ、かつ長期にわたって高い信頼性が得られる冷凍機油組成

物、並びにその冷凍機油組成物と、HFC-134aを含有するHFC冷媒とを含有する冷凍機用流体組成物を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、(A) 分子量が200～350のアルキルベンゼンを、(A) 成分全量基準で60重量%以上含有するアルキルベンゼン、70～99重量%、および(B) 酸素を含有する合成油、30～1重量%、からなる、HFC-134aを含有するHFC冷媒用冷凍機油である。

【0010】 また、本発明は、(A) 分子量が200～350のアルキルベンゼンを(A) 成分全量基準で60重量%以上含有するアルキルベンゼン、70～99重量%、および(B) 酸素を含有する合成油、30～1重量%、からなる混合基油100重量部に対して、(C) リン酸エステル系化合物、0.005～5.0重量部を配合してなる、HFC-134aを含有するHFC冷媒用冷凍機油組成物である。

【0011】 さらに、本発明は、

【I】 HFC-134aを含有するHFC冷媒、ならびに

【II】 (A) 分子量が200～350のアルキルベンゼンを(A) 成分全量基準で60重量%以上含有するアルキルベンゼン、70～99重量%、および(B) 酸素を含有する合成油、30～1重量%、からなる冷凍機油を含有する冷凍機用流体組成物である。

【0012】 さらにまた、本発明は、

【I】 HFC-134aを含有するHFC冷媒、ならびに

【II】 (A) 分子量が200～350のアルキルベンゼンを(A) 成分全量基準で60重量%以上含有するアルキルベンゼン、70～99重量%、および(B) 酸素を含有する合成油、30～1重量%、からなる混合基油100重量部に対して、(C) リン酸エステル系化合物、0.005～5.0重量部を配合してなる冷凍機油組成物を含有する冷凍機用流体組成物である。

【0013】 以下、本発明の内容を詳細に説明する。

【0014】 本発明の冷凍機油または冷凍機油組成物(以下、これらを一括して「冷凍機油組成物」という)の(A) 成分は、分子量が200～350のアルキルベンゼンを(A) 成分全量基準で60重量%以上含有するアルキルベンゼンである。

【0015】 アルキルベンゼンとしては、分子量が200～350の成分が(A) 成分全量基準で60重量%以上、好ましくは65重量%以上、さらに好ましくは70重量%以上、よりさらに好ましくは80重量%以上含有し、最も好ましくは100重量%であることが必要である。この条件を満たさないアルキルベンゼンを使用した場合には、長期の運転で冷凍圧縮機が焼付を起こす可能性があり、信頼性に欠けるので好ましくない。

【0016】 また特に長期運転下での冷凍圧縮機の焼付防止性により優れる点から、アルキルベンゼンとしては、分子量が200～300のアルキルベンゼンを

(A) 成分全量基準で好ましくは30重量%以上、より好ましくは35重量%以上、特に好ましくは40重量%以上含有しているのが望ましい。

【0017】 本発明の冷凍機油組成物の(A) 成分であるアルキルベンゼンの、分子量が200～350のアルキルベンゼンは、その分子量がこの範囲内であれば構造は任意であるが、冷凍システムの長期信頼性の面から、炭素数1～19のアルキル基を1～4個有し、かつそのアルキル基の合計炭素数が9～19であるアルキルベンゼン(a) であるのが好ましく、さらに炭素数1～15のアルキル基を1～4個有し、かつアルキル基の合計炭素数が9～15であるアルキルベンゼンであるのがより好ましい。

【0018】 ここでいう炭素数1～19のアルキル基としては、具体的には例えば、メチル基、エチル基、プロピル基(すべての異性体を含む)、ブチル基(すべての異性体を含む)、ベンチル基(すべての異性体を含む)、ヘキシル基(すべての異性体を含む)、ヘプチル基(すべての異性体を含む)、オクチル基(すべての異性体を含む)、ノニル基(すべての異性体を含む)、デシル基(すべての異性体を含む)、ウンデシル基(すべての異性体を含む)、ドデシル基(すべての異性体を含む)、トリデシル基(すべての異性体を含む)、テトラデシル基(すべての異性体を含む)、ペンタデシル基(すべての異性体を含む)、ヘキサデシル基(すべての異性体を含む)、ヘプタデシル基(すべての異性体を含む)、オクタデシル基(すべての異性体を含む)、ノナデシル基(すべての異性体を含む)などが挙げられる。

【0019】 このアルキル基としては直鎖状であっても、分枝状であっても良いが、安定性、粘度特性などの点から分枝状アルキル基が好ましく、特に入手可能性の点から、プロピレン、ブテン、イソブチレンなどのオレフィンのオリゴマーから誘導される分枝状アルキル基がより好ましい。

【0020】 上記(a)のアルキルベンゼン中のアルキル基の個数は1～4個であるが、安定性、入手可能性の点から1個または2個のアルキル基を有するアルキルベンゼン、すなわちモノアルキルベンゼン、ジアルキルベンゼン、またはこれらの混合物が最も好ましく用いられる。

【0021】 またもちろんのこと、(a)のアルキルベンゼンとしては、単一の構造のアルキルベンゼンだけではなく、炭素数1～19のアルキル基を1～4個有し、かつアルキル基の合計炭素数が9～19であるという条件を満たすアルキルベンゼンであれば、異なる構造を有するアルキルベンゼンの混合物であっても良い。

【0022】 また本発明にかかる(A) 成分であるアル

キルベンゼンには、分子量が200未満、または分子量が350を超える成分を(A)成分全量基準で40重量%未満、好ましくは35重量%未満、さらに好ましくは30重量%未満含有しても良いが、これらの成分は圧縮機の長期運転時の際の信頼性の点から、その分子量が350を超え、450以下であるアルキルベンゼンであるのが好ましく、分子量が350を超えて、430以下であるアルキルベンゼンであるのがより好ましい。

【0023】この分子量が350を超えて、450以下であるアルキルベンゼンは、その分子量がこの範囲内であれば構造は任意であるが、安定性、入手可能性の点から、炭素数1～40のアルキル基を1～4個有し、かつそのアルキル基の合計炭素数が20～40であるアルキルベンゼン(b)であるのが好ましく、さらに炭素数1～30のアルキル基を1～4個有し、かつアルキル基の合計炭素数が20～30であるアルキルベンゼンであるのがより好ましい。

【0024】ここでいう炭素数1～40のアルキル基としては、具体的には例えば、メチル基、エチル基、プロピル基(すべての異性体を含む)、ブチル基(すべての異性体を含む)、ペンチル基(すべての異性体を含む)、ヘキシル基(すべての異性体を含む)、ヘプチル基(すべての異性体を含む)、オクチル基(すべての異性体を含む)、ノニル基(すべての異性体を含む)、デシル基(すべての異性体を含む)、ウンデシル基(すべての異性体を含む)、ドデシル基(すべての異性体を含む)、トリデシル基(すべての異性体を含む)、テトラデシル基(すべての異性体を含む)、ペンタデシル基(すべての異性体を含む)、ヘキサデシル基(すべての異性体を含む)、ヘプタデシル基(すべての異性体を含む)、オクタデシル基(すべての異性体を含む)、ノナデシル基(すべての異性体を含む)、イコシル基(すべての異性体を含む)、ヘンイコシル基(すべての異性体を含む)、ドコシル基(すべての異性体を含む)、トリコシル基(すべての異性体を含む)、テトラコシル基(すべての異性体を含む)、ペンタコシル基(すべての異性体を含む)、ヘキサコシル基(すべての異性体を含む)、ヘプタコシル基(すべての異性体を含む)、オクタコシル基(すべての異性体を含む)、ノナコシル基(すべての異性体を含む)、トリアコニル基(すべての異性体を含む)、ヘントリアコニル基(すべての異性体を含む)、ドトリアコニル基(すべての異性体を含む)、トリトリアコニル基(すべての異性体を含む)、テトラトリアコニル基(すべての異性体を含む)、ペンタトリアコニル基(すべての異性体を含む)、ヘキサトリアコニル基(すべての異性体を含む)、ヘプタトリアコニル基(すべての異性体を含む)、オクタトリアコニル基(すべての異性体を含む)、ノナトリアコニル基(すべての異性体を含む)、テトラコニル基(すべての異性体を含む)など

が挙げられる。

【0025】このアルキル基としては直鎖状であっても、分枝状であっても良いが、安定性、粘度特性などの点から分枝状アルキル基が好ましく、特に入手可能性の点から、プロピレン、ブテン、イソブチレンなどのオレフィンのオリゴマーから誘導される分枝状アルキル基がより好ましい。

【0026】上記(b)のアルキルベンゼン中のアルキル基の個数は1～4個であるが、安定性、入手可能性の点から1個または2個のアルキル基を有するアルキルベンゼン、すなわちモノアルキルベンゼン、ジアルキルベンゼン、またはこれらの混合物が最も好ましく用いられる。

【0027】またもちろんのこと、(b)のアルキルベンゼンとしては、単一の構造のアルキルベンゼンだけでなく、炭素数1～40のアルキル基を1～4個有し、かつアルキル基の合計炭素数が20～40であるという条件を満たすアルキルベンゼンであれば、異なる構造を有するアルキルベンゼンの混合物であっても良い。

【0028】本発明の冷凍機油組成物の(A)成分であるアルキルベンゼンの粘度は特に限定されないが、好ましい動粘度は40°Cで3～50mm²/s、さらに好ましくは4～40mm²/s、特に好ましくは5～35mm²/sである。

【0029】本発明の冷凍機油組成物の(A)成分であるアルキルベンゼンの製造方法は任意であり、何ら限定されるものでないが、一般に以下に示す合成法によって製造できる。

【0030】原料となる芳香族化合物としては、具体的には例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、ジエチルベンゼン、およびこれらの混合物などが用いられる。またアルキル化剤としては、具体的には例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレンなどの低級モノオレフィン、好ましくはプロピレンの重合によって得られる炭素数6～40の直鎖状または分枝状のオレフィン；ワックス、重質油、石油留分、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの熱分解によって得られる炭素数6～40の直鎖状または分枝状のオレフィン；灯油、軽油などの石油留分からn-パラフィンを分離し、これを触媒によりオレフィン化することによって得られる炭素数6～40の直鎖状オレフィン；およびこれらの混合物などが使用できる。

【0031】またアルキル化の際のアルキル化触媒としては、塩化アルミニウム、塩化亜鉛などのフリーテルクラフツ型触媒；硫酸、リン酸、ケイタングステン酸、フッ化水素酸、活性白土などの酸性触媒；など、公知の触媒が用いられる。

【0032】本発明の冷凍機油組成物の(A)成分であるアルキルベンゼンは、例えば別個に製造した分子量が200～350の成分と分子量が200未満、または分

子量が350を超える成分を本発明で規定する範囲内の比率で混合して得ることもできるが、上記に例示したような方法によって得られるアルキルベンゼン混合物や市販されているアルキルベンゼン混合物を蒸留やクロマトによって分離し、分子量が200～350の成分を60重量%以上含有する留分を得る方法が、実用上便利である。

【0033】一方、本発明の冷凍機油組成物の(B)成分は、酸素を含有する合成油である。(B)成分として好ましい合成油は、具体的には、エステル、ポリグリコール、ケトン、ポリフェニルエーテル、シリコーン、ポリシロキサン、パフルオロエーテルなどが例示されるが、(c)エステル、(d)ポリグリコール、(e)ケトン、およびこれらの混合物などがより好ましく用いられる。

【0034】ここでいう(c)エステルとしては、例えば、二塩基酸エステル、ポリオールエステル、コンプレックスエステル、ポリオール炭酸エステルおよびこれらの混合物などが例示される。

【0035】二塩基酸エステルとしては、グルタル酸、アジピン酸、ビメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの炭素数5～10の二塩基酸と、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、ペンタデカノールなどの直鎖または分枝アルキル基を有する炭素数1～15の一価アルコールとのエステルおよびこれらの混合物が好ましく用いられ、より具体的には例えば、ジトリデシルグルタレート、ジ2-エチルヘキシリアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジ2-エチルヘキシリセバケート、およびこれらの混合物などが挙げられる。

【0036】またポリオールエステルとしては、ジオールあるいは水酸基を3～20個有するポリオールと、炭素数6～20の脂肪酸とのエステルが好ましく用いられる。ここで、ジオールとしては、具体的には例えば、エチレングリコール、1,3-ブロバンジオール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、2-メチル-1,3-ブロバンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、2-エチル-2-メチル-1,3-ブロバンジオール、1,7-ヘブタンジオール、2-メチル-2-ブロビル-1,3-ブロバンジオール、2,2-ジエチル-1,3-ブロバンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドテカンジオールなどが挙げられる。ポリオールとしては、具体的には例えば、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチ

ルブタン、ジー(トリメチロールプロパン)、トリー(トリメチロールプロパン)、ペンタエリスリトール、ジー(ペンタエリスリトール)、グリセリン、ポリグリセリン(グリセリンの2～20量体)、1,3,5-ベンタントリオール、ソルビトール、ソルビタン、ソルビトールグリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトールなどの多価アルコール、キシロース、アラビノース、リボース、ラムノース、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、ソルボース、セロビオース、マルトース、イソマルトース、トレハロース、シュクロース、ラフィノース、ゲンチアノース、メレジトースなどの糖類、ならびにこれらの部分エーテル化物、およびメチルグルコシド(配糖体)などが挙げられる。脂肪酸としては、具体的には例えば、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドテカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、ノナデカン酸、エイコサン酸、オレイン酸などの直鎖または分枝のもの、あるいは α 炭素原子が4級であるいわゆるネオ酸などが挙げられる。さらに具体的には、吉草酸、イソペンタン酸、カブリン酸、ペラルゴン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、カブリル酸、2-エチルヘキサン酸、ノルマルノナン酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸などがより好ましい。ポリオールエステルは、遊離の水酸基を有していてもよい。なお、特に好ましいものとしては、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ジー(トリメチロールプロパン)、トリー(トリメチロールプロパン)、ペンタエリスリトール、ジー(ペンタエリスリトール)、トリー(ペンタエリスリトール)などのヒンダードアルコールのエステルで、具体的には例えば、ネオペンチルグリコール2-エチルヘキサノエート、トリメチロールプロパンカブリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネット、ペンタエリスリトール2-エチルヘキサノエート、ペンタエリスリトールペラルゴネット、およびこれらの混合物などが挙げられる。

【0037】またコンプレックスエステルとは、脂肪酸および二塩基酸と、一価アルコールおよびポリオールとのエステルのことであり、脂肪酸、二塩基酸、一価アルコール、ポリオールとしては、二塩基酸エステルおよびポリオールエステルのところで例示したものと同様のものが使用できる。

【0038】またポリオール炭酸エステルとは、炭酸と一価アルコールおよびポリオールとのエステルのことであり、ここでいう一価アルコールおよびポリオールとしては、先に例示したものと同様のもの、ジオールを単独重合あるいは共重合したポリグリコール、あるいは先に例示したポリオールにポリグリコールを付加したものな

どが使用できる。

【0039】一方、上記でいう(d)ポリグリコールとしては、ポリアルキレングリコール、そのエーテル化物、およびそれらの変性化合物などが好ましく使用される。

【0040】ポリアルキレングリコールとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなどのアルキレンオキシドを単独重合あるいは共重合したもののが用いられる。なお、ポリアルキレングリコールにおいて、構造の異なったアルキレンオキシドが共重合している場合、オキシアルキレン基の重合形式に特に制限はなく、ランダム共重合していても、ブロック共重合していてもよい。

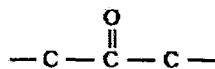
【0041】またポリアルキレングリコールのエーテル化物とは上記のポリアルキレングリコールの水酸基をエーテル化したものである。ポリアルキレングリコールのエーテル化物の具体例としては、モノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル、モノベンチルエーテル、モノヘキシルエーテル、モノヘプチルエーテル、モノオクチルエーテル、モノノニルエーテル、モノデシルエーテル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジベンチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジヘプチルエーテル、ジオクチルエーテル、ジノニルエーテル、ジデシルエーテルなどが挙げられる。

【0042】またポリグリコールの変性化合物としては、ポリオールのアルキレンオキシド付加物、あるいはそのエーテル化物などが挙げられる。ここでいうポリオールとしては、ポリオールエステルのところで例示したものと同様のものが使用できる。

【0043】一方、上記でいう(e)ケトンとしては、具体的には、一般式

【0044】

【化1】

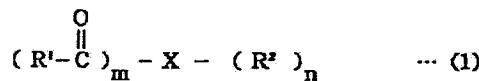


で表される基を分子内に1個以上有する化合物のことを意味している。

【0045】さらに具体的には、以下の(1)式、(2)式、(3)式で表されるケトン化合物、およびこれらの化合物の混合物などが好ましい化合物として挙げられる。

【0046】

【化2】



上記(1)式中、Xは炭素数6~50、好ましくは炭素数6~20のm+n価の芳香族環、またはアルキル基置

換芳香族環を示し、R¹およびR²は同一でも異なっていても良く、それぞれ炭素数1~50、好ましくは炭素数1~30の炭化水素基、好ましくはアルキル基、フェニル基又はアルキルフェニル基を示し、mおよびnは同一でも異なっていても良く、それぞれ1~20、好ましくは1~10の整数を示している。

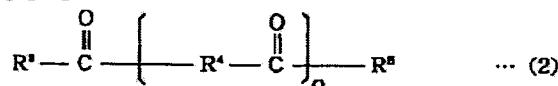
【0047】Xとして好ましい芳香族環としては、具体的には例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、およびこれらの芳香族環の水素原子の1個または複数個が炭素数1~20のアルキル基で置換されたアルキル置換芳香族環が挙げられる。

【0048】また、R¹およびR²として好ましい基としては、具体的には例えば、メチル基、エチル基、プロピル基(すべての異性体を含む)、ブチル基(すべての異性体を含む)、ペンチル基(すべての異性体を含む)、ヘキシル基(すべての異性体を含む)、ヘプチル基(すべての異性体を含む)、オクチル基(すべての異性体を含む)、ノニル基(すべての異性体を含む)、デシル基(すべての異性体を含む)、ウンデシル基(すべての異性体を含む)、ドデシル基(すべての異性体を含む)、トリデシル基(すべての異性体を含む)、テトラデシル基(すべての異性体を含む)、ペンタデシル基(すべての異性体を含む)、ヘキサデシル基(すべての異性体を含む)、ヘプタデシル基(すべての異性体を含む)、オクタデシル基(すべての異性体を含む)、ノナデシル基(すべての異性体を含む)、イコシル基(すべての異性体を含む)、ヘンイコシル基(すべての異性体を含む)、ドコシル基(すべての異性体を含む)、トリコシル基(すべての異性体を含む)、テトラコシル基(すべての異性体を含む)、ペンタコシル基(すべての異性体を含む)、ヘキサコシル基(すべての異性体を含む)、ヘプタコシル基(すべての異性体を含む)、オクタコシル基(すべての異性体を含む)、ノナコシル基(すべての異性体を含む)、トリアコンチル基(すべての異性体を含む)、フェニル基、トリル基(すべての異性体を含む)、キシリル基(すべての異性体を含む)、エチルフェニル基(すべての異性体を含む)、プロピルフェニル基(すべての異性体を含む)、エチルメチルフェニル基(すべての異性体を含む)、ブチルフェニル基(すべての異性体を含む)、ジエチルフェニル基(すべての異性体を含む)、ベンチルフェニル基(すべての異性体を含む)、ヘキシルフェニル基(すべての異性体を含む)、ヘプチルフェニル基(すべての異性体を含む)、オクチルフェニル基(すべての異性体を含む)、ノニルフェニル基(すべての異性体を含む)、デシルフェニル基(すべての異性体を含む)、ウンデシルフェニル基(すべての異性体を含む)、ドデシルフェニル基(すべての異性体を含む)、トリデシルフェニル基(すべての異性体を含む)、テトラデシルフェニル基(すべての異性体を含む)、ペンタデシルフェニル基(すべての異性体を含む)、

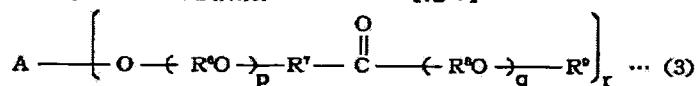
む)、ヘキサデシルフェニル基(すべての異性体を含む)、ヘプタデシルフェニル基(すべての異性体を含む)、オクタデシルフェニル基(すべての異性体を含む)、ノナデシルフェニル基(すべての異性体を含む)、イコシルフェニル基(すべての異性体を含む)、ヘンイコシルフェニル基(すべての異性体を含む)、ドコシルフェニル基(すべての異性体を含む)、トリコシルフェニル基(すべての異性体を含む)、テトラコシルフェニル基(すべての異性体を含む)などが挙げられる。

【0049】

【化3】



上記(2)式中、R³およびR⁵は同一でも異なっていても良く、それぞれ炭素数1～50、好ましくは炭素数1～30の炭化水素基、好ましくはアルキル基、フェニル基またはアルキルフェニル基を示し、R⁴は炭素数1～



上記(3)式中、Aは1～20価のアルコール残基を示し、R⁶、R⁷およびR⁸は同一でも異なっていても良く、それぞれ炭素数1～4のアルキレン基を示し、R⁹は炭素数1～50、好ましくは炭素数1～30の炭化水素基、好ましくはアルキル基、フェニル基またはアルキルフェニル基を示し、pおよびqは同一でも異なっていても良く、それぞれ0～30、好ましくは0～20の整数を示し、rは1～20の整数を示している。

【0053】Aで表されるアルコール残基のアルコールとして好ましいものとしては、具体的には例えば、メタノール、エタノール、プロパノール(すべての異性体を含む)、ブタノール(すべての異性体を含む)、ペンタノール(すべての異性体を含む)、ヘキサノール(すべての異性体を含む)、ヘプタノール(すべての異性体を含む)、オクタノール(すべての異性体を含む)、ノナノール(すべての異性体を含む)、デカノール(すべての異性体を含む)、ウンデカノール(すべての異性体を含む)、ドテカノール(すべての異性体を含む)、トリデカノール(すべての異性体を含む)、テトラデカノール(すべての異性体を含む)、ヘキサデカノール(すべての異性体を含む)、ヘプタデカノール(すべての異性体を含む)、オクタデカノール(すべての異性体を含む)、ノナデカノール(すべての異性体を含む)、イコサノール(すべての異性体を含む)、ヘンイコサノール(すべての異性体を含む)、ドコサノール(すべての異性体を含む)、トリコサノール(すべての異性体を含む)、テトラコサノール(すべての異性体を含む)などの脂肪族一

19、好ましくは炭素数1～10のアルキレン基を示し、oは1～5、好ましくは1～3の整数を示している。

【0050】R³およびR⁵として好ましい基としては、具体的には例えば、前記(1)式で表される化合物中のR¹およびR²として好ましい基として列挙したアルキル基、フェニル基またはアルキルフェニル基などが挙げられる。

【0051】また、R⁴として好ましいアルキレン基としては、具体的には例えば、メチレン基、エチレン基(すべての異性体を含む)、プロピレン基(すべての異性体を含む)、ブチレン基(すべての異性体を含む)、ペンチレン基(すべての異性体を含む)、ヘキシレン基(すべての異性体を含む)、ヘプチレン基(すべての異性体を含む)、オクチレン基(すべての異性体を含む)、ノニレン基(すべての異性体を含む)、デシレン基(すべての異性体を含む)などが挙げられる。

【0052】

【化4】

価アルコール：エチレングリコール、1, 3-ブロバンジオール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-ブロバンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオベニチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、2-エチル-2-メチル-1, 3-ブロバンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、2-メチル-2-ブロピル-1, 3-ブロバンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-ブロバンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 11-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジオールなどのジオール：トリメチロールエタン、トリメチロールブロバン、トリメチロールブタン、ジー(トリメチロールブロバン)、トリー(トリメチロールブロバン)、ペントエリスリトール、ジー(ペントエリスリトール)、トリー(ペントエリスリトール)、グリセリン、ポリグリセリン(グリセリンの2～20量体)、1, 3, 5-ペンタントリオール、ソルビトール、ソルビタン、ソルビトールグリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトールなどの多価アルコール、キシロース、アラビノース、リボース、ラムノース、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、ソルボース、セロビオース、マルトース、イソマルトース、トレハロース、シュクロース、ラフィノース、ゲンチアノース、メレジトースなどの糖類などのポリオール；ならびにこれらの部分エーテル化物、およびメチルグルコシド(配糖体)などが挙げられる。

【0054】また、R⁶、R⁷およびR⁸として好ましい

アルキレン基としては、具体的には例えば、メチレン基、エチレン基（すべての異性体を含む）、プロピレン基（すべての異性体を含む）、ブチレン基（すべての異性体を含む）などが挙げられる。

【0055】またR9として好ましい基としては、具体的には例えば、前記（1）式で表される化合物中のR1およびR2として好ましい基として列挙したアルキル基、フェニル基またはアルキルフェニル基などが挙げられる。

【0056】（A）および（B）成分からなる本発明の冷凍機油（混合基油）における（A）成分の配合量の下限は、（A）成分と（B）成分の合計量基準で70重量%以上、好ましくは75重量%以上、より好ましくは80重量%以上である（すなわち、（B）成分の配合量の上限は、（A）成分と（B）成分の合計量基準で30重量%以下、好ましくは25重量%以下、より好ましくは20重量%以下となる）。

【0057】一方、（A）成分の配合量の上限は、（A）成分と（B）成分の合計量基準で99重量%以下、好ましくは95重量%以下、より好ましくは90重量%以下である（すなわち、（B）成分の配合量の下限は、（A）成分と（B）成分の合計量基準で1重量%以上、好ましくは5重量%以上、より好ましくは10重量%以上となる）。

【0058】（A）成分の配合量の下限が（A）成分と（B）成分の合計量基準で70重量%未満の場合には、冷凍圧縮機の長期信頼性に欠けるため好ましくない。一方、（A）成分の配合量の上限が（A）成分と（B）成分の合計量基準で99重量%を超える場合には、冷凍システムにおける冷凍機油の油戻り性が悪化するため好ましくない。

【0059】本発明における冷凍機油は上記の（A）アルキルベンゼンおよび（B）酸素を含有する合成油の混合物からなるものであり、添加剤未添加の状態でもHFC-134aを含有するHFC冷媒用冷凍機油として好適に用いることができるが、必要に応じて各種添加剤を配合した冷凍機油組成物の形で使用することもできる。

【0060】特に本発明の冷凍機油組成物の耐摩耗性、耐荷重性をさらに改良するために、（C）リン酸エステル系化合物を配合するのが好ましい。なお、ここでいう（C）リン酸エステル系化合物とは、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルのアミン塩、塩素化リン酸エステルおよび亜リン酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を意味している。

【0061】これらのリン酸エステル系化合物は、リン酸または亜リン酸とアルカノール、ポリエーテル型アルコールとのエステルあるいはこの誘導体である。

【0062】具体的には例えば、リン酸エステルとしては、トリプチルホスフェート、トリベンチルホスフェー

ト、トリヘキシルホスフェート、トリヘプチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリノニルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリウンデシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリトリデシルホスフェート、トリテトラデシルホスフェート、トリベンタデシルホスフェート、トリヘキサデシルホスフェート、トリヘプタデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、トリオレイルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシリルジフェニルホスフェートなどが挙げられる。酸性リン酸エステルとしては、モノブチルアシッドホスフェート、モノベンチルアシッドホスフェート、モノヘキシルアシッドホスフェート、モノヘプチルアシッドホスフェート、モノオクチルアシッドホスフェート、モノノニルアシッドホスフェート、モノデシルアシッドホスフェート、モノウンデシルアシッドホスフェート、モノドデシルアシッドホスフェート、モノトリデシルアシッドホスフェート、モノテトラデシルアシッドホスフェート、モノベンタデシルアシッドホスフェート、モノヘキサデシルアシッドホスフェート、モノヘプタデシルアシッドホスフェート、モノオクタデシルアシッドホスフェート、モノオレイルアシッドホスフェート、ジブチルアシッドホスフェート、ジベンチルアシッドホスフェート、ジヘキシルアシッドホスフェート、ジヘプチルアシッドホスフェート、ジオクチルアシッドホスフェート、ジノニルアシッドホスフェート、ジデシルアシッドホスフェート、ジウンデシルアシッドホスフェート、ジドデシルアシッドホスフェート、ジトリデシルアシッドホスフェート、ジテトラデシルアシッドホスフェート、ジベンタデシルアシッドホスフェート、ジヘキサデシルアシッドホスフェート、ジヘプタデシルアシッドホスフェート、ジオクタデシルアシッドホスフェート、ジオレイルアシッドホスフェートなどが挙げられる。酸性リン酸エステルのアミン塩としては、前記酸性リン酸エステルのメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ベンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジベンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリベンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミンなどのアミンとの塩が挙げられる。塩素化リン酸エステルとしては、トリス・ジクロロプロピルホスフェート、トリス・クロロエチルホスフェート、トリス・クロロフェニルホスフェート、ポリオキシアルキレン・ビス〔ジ（クロロアルキル）〕ホスフェートなどが挙げられる。亜リン酸エステルとしては、ジブチルホスファイト、ジベンチルホスファイト、ジヘキシルホ

スファイト、ジヘプチルホスファイト、ジオクチルホスファイト、ジノニルホスファイト、ジデシルホスファイト、ジウンデシルホスファイト、ジドデシルホスファイト、ジオレイルホスファイト、ジフェニルホスファイト、ジクレジルホスファイト、トリプチルホスファイト、トリベンチルホスファイト、トリヘキシルホスファイト、トリヘプチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリウンデシルホスファイト、トリドデシルホスファイト、トリオレイルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイトなどが挙げられる。また、これらの混合物も使用できる。

【0063】これらの(C)リン酸エステル系化合物を本発明の冷凍機油組成物に配合する場合、その配合量は任意であるが、通常、(A)アルキルベンゼンおよび(B)酸素を含有する合成油の合計100重量部に対して好ましくは0.005~5.0重量部、より好ましくは0.01~3.0重量部である。

【0064】(C)リン酸エステル系化合物の配合量が(A)成分および(B)成分の合計100重量部に対して0.005重量部未満の場合はリン酸エステル系化合物の配合による耐摩耗性、耐荷重性の向上効果に乏しく、一方、その配合量が(A)成分および(B)成分の合計100重量部に対して5.0重量部を超える場合は長期にわたって使用した場合に冷凍システム内に腐食が発生する恐れがあるため、好ましくない。

【0065】これらのリン酸エステル系化合物の配合によってその耐摩耗性、耐荷重性が大きく改善されることは本発明の冷凍機油組成物の特徴の一つである。HFC用冷凍機油として知られているPAG(ポリアルキレングリコール)やエステルを単独で用いた場合には、リン酸エステル系化合物の配合によって耐摩耗性、耐荷重性のある程度までの改善は見られるものの、その効果は本発明の冷凍機油組成物と比較すると極めて小さいものである。

【0066】また、本発明の冷凍機油組成物において、その安定性をさらに改良するために、

①フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物

②アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物

③グリシジルエステル型エポキシ化合物

④アリルオキシラン化合物

⑤アルキルオキシラン化合物

⑥脂環式エポキシ化合物

⑦エポキシ化脂肪酸モノエステル

⑧エポキシ化植物油

からなる群より選ばれる少なくとも1種のエポキシ化合物を配合することができる。

【0067】①フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、フェニルグリシジルエーテルまたはアルキルフェニルグリシジルエーテルが例示

できる。ここでいうアルキルフェニルグリシジルエーテルとは、炭素数1~13のアルキル基を1~3個有するものであり、中でも炭素数4~10のアルキル基を1個有するもの、例えばn-ブチルフェニルグリシジルエーテル、i-ブチルフェニルグリシジルエーテル、sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ベンチルフェニルグリシジルエーテル、ヘキシルフェニルグリシジルエーテル、ヘプチルフェニルグリシジルエーテル、オクチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、デシルフェニルグリシジルエーテルなどが例示できる。

【0068】②アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、デシルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、テトラデシルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールモノグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテルなどが例示できる。

【0069】③グリシジルエステル型エポキシ化合物としては、具体的には、フェニルグリシジルエステル、アルキルグリシジルエステル、アルケニルグリシジルエステルなどが挙げられ、好ましいものとしては、グリシジル2,2-ジメチルオクタノエート、グリシジルベンゾエート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどが例示できる。

【0070】④アリルオキシランとしては、具体的には、1,2-エポキシスチレン、アルキル-1,2-エポキシスチレンなどが例示できる。

【0071】⑤アルキルオキシランとしては、具体的には、1,2-エポキシブタン、1,2-エポキシベンタン、1,2-エポキシヘキサン、1,2-エポキシヘプタン、1,2-エポキシオクタン、1,2-エポキシノナン、1,2-エポキシデカン、1,2-エポキシウンデカン、1,2-エポキシドデカン、1,2-エポキシトリデカン、1,2-エポキシテトラデカン、1,2-エポキシベンタデカン、1,2-エポキシヘキサデカン、1,2-エポキシヘプタデカン、1,1,2-エポキシオクタデカン、2-エポキシノナデカン、1,2-エポキシイコサンなどが例示できる。

【0072】⑥脂環式エポキシ化合物としては、具体的には、1,2-エポキシシクロヘキサン、1,2-エポキシシクロベンタン、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)

アジペート、エキゾー2, 3-エポキシノルボルナン、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、2-(7-オキサビシクロ[4. 1. 0]ヘプト-3-イル)ースピロ(1, 3-ジオキサン-5, 3' - [7]オキサビシクロ[4. 1. 0]ヘプタン、4-(1'-メチルエポキシエチル)-1, 2-エポキシ-2-メチルシクロヘキサン、4-エポキシエチル-1, 2-エポキシシクロヘキサンなどが例示できる。

【0073】⑦エポキシ化脂肪酸モノエステルとしては、具体的には、エポキシ化された炭素数12~20の脂肪酸と炭素数1~8のアルコールまたはフェノール、アルキルフェノールとのエステルなどが例示できる。特にエポキシステアリン酸のブチル、ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、メトキシエチル、オクチル、フェニルおよびブチルフェニルエステルが好ましく用いられる。

【0074】⑧エポキシ化植物油としては、具体的には、大豆油、アマニ油、綿実油等の植物油のエポキシ化合物などが例示できる。

【0075】これらのエポキシ化合物の中でも好ましいものは、フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物およびエポキシ化脂肪酸モノエステルである。中でもフェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物およびグリシジルエステル型エポキシ化合物がより好ましく、フェニルグリシジルエーテル、ブチルフェニルグリシジルエーテルまたはアルキルグリシジルエステルもしくはこれらの混合物が特に好ましい。

【0076】これらのエポキシ化合物を本発明の冷凍機油組成物に配合する場合、その配合量は任意であるが、通常、(A)アルキルベンゼンおよび(B)酸素を含有する合成油の合計100重量部に対して好ましくは0.1~5.0重量%、より好ましくは0.2~2.0重量部である。

【0077】また、上記リン酸エステル系化合物およびエポキシ化合物を2種以上併用してもよいことは勿論である。

【0078】さらに本発明における冷凍機油組成物に対して、その性能をさらに高めるため、必要に応じて従来より公知の冷凍機油添加剤、例えばジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ビスフェノールA等のフェノール系、フェニル-α-ナフチルアミン、N, N-ジ(2-ナフチル)-p-フェニレンジアミン等のアミン系などの酸化防止剤、ジチオリン酸亜鉛などの摩耗防止剤、塩素化パラフィン、硫黄化合物等の極圧剤、脂肪酸等の油性剤、シリコーン系等の消泡剤、ベンゾトリアゾール等の金属不活性化剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、潤滑分散剤等の添加剤を単独で、または数種類組み合わせて配合することも可能である。これらの添加剤の合計配

合量は、通常、(A)アルキルベンゼンおよび(B)酸素を含有する合成油の合計100重量部に対して好ましくは10重量部以下、より好ましくは5重量部以下である。

【0079】本発明の冷凍機油組成物を用いる冷凍機に用いられる冷媒としては、炭素数1~3、好ましくは1~2のフッ化アルカンで、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(HFC-134a)を50重量%以上(ただしHFC-125を20重量%以上含む場合を除く)含むものである。

【0080】HFC-134aに混合できるHFC(ハイドロフルオロカーボン)は特に限定されないが、具体的には例えば、トリフルオロメタン(HFC-23)、ジフルオロメタン(HFC-32)、ペンタフルオロエタン(HFC-125)、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン(HFC-134)、1, 1, 1-トリフルオロエタン(HFC-143a)、1, 1-ジフルオロエタン(HFC-152a)などのHFCが挙げられる。

【0081】本発明でいうHFC-134aを含有するHFC冷媒としては、より具体的には例えば、HFC-134a単独:HFC-134a/HFC-32=60~80重量%/40~20重量%の混合物; HFC-134a/HFC-32/HFC-125=50~70重量%/15~35重量%/5~19.9重量%の混合物:などが挙げられる。

【0082】本発明に係る冷凍機油組成物は、通常、冷凍機中においては上述したようなフッ化アルカンと混合された冷凍機用流体組成物の形で存在している。この流体組成物における冷凍機油組成物と冷媒との配合割合は任意であるが、通常、冷媒100重量部に対して冷凍機油組成物1~500重量部、好ましくは2~400重量部である。

【0083】本発明の冷凍機油組成物は、その優れた電気特性や低い吸湿性から、往復動式や回転式の密閉型圧縮機を有するエアコンや冷蔵庫に特に好ましく用いられる。また自動車用エアコンや除湿機、冷凍庫、冷凍冷蔵倉庫、自動販売機、ショーケース、化学プラント等の冷却装置等に特に好ましく用いられる。また、遠心式の圧縮機を有するものにも好ましく用いられる。

【0084】

【実施例】以下、実施例と比較例により、この発明の内容を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0085】

【実施例1~24および比較例1~13】実施例・比較例に用いた基油の性状を表1に、また添加剤の内容を表2に示す。なお、アルキルベンゼン混合物の分子量分布については、マススペクトルによって測定した。

【0086】

【表1】

基油	動粘度 (mm ² /s)		分子量分布(重量%)			
	40°C	100°C	<200	200~300	301~350	>350
A 分枝型アルキルベンゼン	8.3	2.10	5	93	2	0
B 分枝型アルキルベンゼン	15.3	2.94	4	68	14	14
C 分枝型アルキルベンゼン	16.9	3.15	20	20	19	41
D 分枝型アルキルベンゼン	20.1	3.55	0	83	15	2
E 分枝型アルキルベンゼン	29.0	4.30	2	49	24	25
F 分枝型アルキルベンゼン	35.2	4.52	2	38	35	25
G 分枝型アルキルベンゼン	60.8	5.91	3	32	30	35
H 分枝型アルキルベンゼン	72.6	6.40	3	22	26	49
I 直鎖型アルキルベンゼン	15.4	3.18	0	61	30	9
J 直鎖型アルキルベンゼン	25.6	4.33	1	45	43	11
K 精製ナフテン系鉱油	32.5	4.71	-			
L ネオベンチルグリコールと2-エチルヘキサン酸のテトラエステル	7.4	2.05	-			
M ベンタエリスリトールと2-エチルヘキサン酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸のテトラエステル	66.9	8.18	-			
N ジ2-エチルヘキシルセバケート	11.3	3.19	-			
O コソブレックスエステル	59.5	9.71	-			
P ポリエチレンギリブロビングリコールジメチルエーテル	161.3	32.25	数平均分子量2500			
Q ポリプロピレンジコールモノブチルエーテル	32.5	6.71	数平均分子量690			
R α -メチルグリシドのプロピオン酸シド付加物のテトラブロヒルエーテル化物	41.4	7.18	数平均分子量950			
S トリメチロールプロパン/ブチノールの炭酸エステル	42.1	5.59	-			
T アルキルベンゼンアセチル化物	54.3	4.71	-			

A, C, D, E, F, H: いずれもベンゼンとプロピレンの2~8倍量からなる炭素数6~24の分枝オレフィンとを原料にしてフッ化水素酸触媒を用いて製造したモノアルキルベンゼンおよびジアルキルベンゼンの混合物を蒸留したもの

B: AとEとの50重量% / 50重量%混合物

G: Hを再蒸留したもの

I, J: いずれもベンゼンと灯油留分から炭素数9~18のカーバラフィンを分離したものを原料にしてフッ化水素酸触媒を用いて製造したモノアルキルベンゼンおよびジアルキルベンゼンの混合物を蒸留したもの

O: アジビン酸、ネオベンチルグリコール、および3, 5, 5-トリメチルヘキサノールを反応させて得られたエステル

T: Aのアルキルベンゼンを塩化アルミニウムの存在下塩化アセチルと反応させて製造したもの

【0087】

【表2】

添加剤	化 合 物 名
A	トリクレジルホスフェート
B	ジオレイルハイドロジエンホスファイト
C	ジ(2-エチルヘキシル)アシッドホスフェート
D	パラターシャリーブチルフェニルグリシジルエーテル
E	ネオデカン酸グリシジルエステル
F	2, 6-ジターシャリーブチル-p-クレゾール

【0088】表3及び表4に示す組成により、本発明にかかる冷凍機油組成物を調製し、これらの冷凍機油組成物について、以下に示す長期運転性の評価試験を行い、その結果を表3及び表4に示した(実施例1~24)。

【評価試験1】冷房能力2.5kWの家庭用ルームエアコンを用い、試験油350gおよびHFC-134a/HFC-32=70重量%/30重量%の混合冷媒1000gを充填し、雰囲気温度43°Cに保った恒温室に入

れ、エアコンの温度設定を25℃として500時間の連続運転を行い、運転性の評価を行った。

【評価試験2】 有効内容積約300Lの家庭用3ドア冷蔵庫を用い、試験油150gおよびHFC-134a 180gを充填し、雰囲気温度43℃に保った恒温室に入れ、冷凍室-18℃、冷蔵室3℃に設定し500時間の連続運転を行い、運転性の評価を行った。

【評価試験3】性能評価試験1および性能評価試験2においてともに良好な性能を示した試験油について、ローリングピストン型コンプレッサを用い、試験油70gおよびHFC-134a50gを充填し、吐出圧16kgf/cm²G、吸入圧0kgf/cm²G、回転数3000rpm、試験温度160°Cの条件で1000時間の連續運転を行い、1000時間経過後のコンプレッサのベ

ーンの摺動表面の表面あらさを測定した。

【0089】また比較のため、表5の組成に従って
 (A) 成分として分子量が200～350の成分の含有量が(A) 成分全量基準で60重量%未満のアルキルベンゼン混合物を用いた場合(比較例1～4)、(A) 成分として精製ナフテン系鉱油を用いた場合(比較例5)、基油として(B) 成分のみを用いた場合(比較例6～9)および(B) 成分の配合比率が本発明の範囲外である場合(比較例10～13)についても冷凍機油組成物を調製して同じ評価試験を行い、その結果も第5表に併記した。

[0090]

【卷3】

		実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
組成 基 油	(A)	A [35.0]	A [80.0]	B [35.0]	B [85.0]	B [70.0]	D [90.0]	D [80.0]	D [75.0]	D [90.0]	E [95.0]	E [80.0]	F [90.0]
	(B)	L [5.0]	M [20.0]	L [5.0]	M [15.0]	O [30.0]	M [10.0]	P [20.0]	S [25.0]	T [10.0]	N [5.0]	R [20.0]	M [10.0]
	(C)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
重量 部 率 加 剂	その 他	-	-	-	F [0.5]	-	E [0.5]	-	D [1.0]	-	-	-	-
							F [0.3]	P [0.3]	P [0.3]				
性能 評 価	試験1	良好											
	試験2	良好											
	試験3 (μm)	0.13	0.19	0.14	0.17	0.21	0.16	0.17	0.19	0.15	0.13	0.15	0.11

[0091]

[表4]

			実施例											
			13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
組成	(A)	P	G	I	I	J	A	B	D	E	F	I	J	
		[80.0]	[80.0]	[90.0]	[80.0]	[90.0]	[80.0]	[85.0]	[75.0]	[80.0]	[80.0]	[80.0]	[80.0]	[80.0]
重量部	(B)	Q	P	L	M	Q	M	M	S	R	Q	M	Q	
		[20.0]	[20.0]	[10.0]	[20.0]	[10.0]	[20.0]	[15.0]	[25.0]	[20.0]	[20.0]	[20.0]	[20.0]	[10.0]
添加部	(C)	-	-	-	-	-	A	B	A	C	A	B	C	
		-	-	D	-	-	[1.0]	[0.1]	[1.0]	[0.1]	[1.0]	[0.1]	[0.1]	
性能評価	試験1	良好												
	試験2	良好												
価値	試験3 (μm)	0.15	0.12	0.11	0.14	0.15	0.04	0.04	0.06	0.03	0.03	0.05	0.04	0.04

【0092】

【表5】

			比較例												
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
組成	(A)	C	C	H	H	K	-	-	-	-	-	B	B	F	F
		[85.0]	[85.0]	[80.0]	[80.0]	[80.0]	-	-	-	-	-	[50.0]	[50.0]	[50.0]	[50.0]
成油	(B)	M	M	Q	Q	N	M	M	Q	Q	M	M	M	Q	Q
		[15.0]	[15.0]	[20.0]	[20.0]	[20.0]	[100.0]	[100.0]	[100.0]	[100.0]	[50.0]	[50.0]	[50.0]	[50.0]	[50.0]
重量部	(C)	-	B	-	A	-	-	A	-	A	-	A	-	A	-
		-	[0.1]	-	[1.0]	-	-	[1.0]	-	[1.0]	-	[1.0]	-	[1.0]	-
添加部	(D)	F	F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		[0.5]	[0.5]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
性	試験1	210h 焼付	215h 焼付	350h 焼付	360h 焼付	420h 焼付	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	試験2	235h 焼付	250h 焼付	420h 焼付	450h 焼付	425h 焼付	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
能評価	試験3 (μm)	-	-	-	-	-	0.54	0.52	0.76	0.76	0.48	0.47	0.61	0.60	

【0093】

【実施例25～28および比較例14～17】表6に示す組成により、本発明にかかる冷凍機油組成物を調製し、これらの冷凍機油組成物について、以下に示す油戻り性試験を行い、その結果を表6に示した（実施例25～28）。

【油戻り性試験】図1に示す実験装置を用い、長さ1.5m、内径0.0036mの銅管の恒温槽につながっている部分に油を5.0g充填し、恒温槽の温度を-20°Cに設定し、HFC-134aを毎分0.001m³の流

量にて流し、30分後に油受けに溜まった油量を測定し、以下の式に従って油戻り率を算出した。

【0094】油戻り率（重量%）= (油受けに溜まった油量(g) / 5.0(g)) × 100

【0095】また比較のため、表6の組成に従って冷凍機油の基油として(A)成分のみを用いた場合についても同じ評価試験を行い、その結果も表6に併記した（比較例14～17）。

【0096】

【表6】

			実施例				比較例			
			25	26	27	28	14	15	16	17
組成 「重量 部」	基 油	(A) [85.0]	A [85.0]	I [85.0]	I [85.0]	A [100.0]	A [100.0]	I [100.0]	I [100.0]	
		(B) [15.0]	L [15.0]	L [15.0]	N [15.0]	N [15.0]	-	-	-	-
	添加 剤	(C)	-	A [1.0]	-	B [0.1]	-	A [1.0]	-	B [0.1]
		その他	-	-	-	F [0.5]	-	-	-	F [0.5]
油戻り率 (重量%)		99	99	90	31	26	27	18	17	

【0097】表3及び表4の性能評価試験の結果から明らかなどおり、本発明にかかる冷凍機油組成物は、冷凍圧縮機の焼付きが発生せず、潤滑性に優れ、かつ長期にわたって高い信頼性が得られることをがわかる。

【0098】また特に実施例18～24の冷凍機油組成物はさらに(C)リソ酸エステル系化合物を配合した場合であるが、実施例1～17の冷凍機油と比較してコンプレッサのペーンの摺動表面の表面あらさが大きく改善されており、リソ酸エステル系化合物がその耐摩耗性向上に対して非常に効果的であることが明らかである。

【0099】それに対して表5に示す比較例1～4の冷凍機油組成物は、(A)成分として分子量が200～350のアルキルベンゼンの含有量が(A)成分全量基準で60重量%未満のアルキルベンゼン混合物を用いた場合であるが、冷凍圧縮機の焼付きが発生し、長期にわたる信頼性が得られないものである。またこの焼付きは、リソ酸エステル系化合物などの配合によっても改善されない。この傾向は(A)成分としてナフテン系鉱油を用いた比較例5においても同様である。

【0100】また、比較例6は冷凍機油の基油として(B)成分のベンタエリスリトールエステルを単独で用いた場合、および比較例8は冷凍機油の基油として(B)成分のポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルを単独で用いた場合であるが、冷凍圧縮機の焼付きは発生しないものの、耐摩耗性において本発明の冷凍機油より大きく劣るものである。

【0101】さらに比較例7および比較例9は、比較例

6および比較例8の冷凍機油にさらに(C)リソ酸エステル系化合物を配合した場合であるが、その耐摩耗性はほとんど改善されておらず、本発明の冷凍機油組成物における基油((A)成分と(B)成分)と(C)リソ酸エステル系化合物との相乗効果が明らかである。

【0102】一方、表6の油戻り性試験の結果から明らかなどおり、本発明にかかる冷凍機油組成物は、基油として(A)成分のみを用いた比較例14～17と比較して冷凍機油の油戻り性において優れていることがわかる。

【0103】

【発明の効果】本発明によって、HFC-134aを含有するHFC冷媒と共に用いた場合であっても、冷凍圧縮機の焼付きが発生せず、潤滑性に優れ、かつ長期にわたって高い信頼性が得られる冷凍機油組成物が提供される。従って、本発明の冷凍機油組成物はHFC-134aを含有するHFC冷媒と共に用いる冷凍機油組成物として非常に有用であり、本発明によって上記本発明の冷凍機油組成物と、HFC-134aを含有するHFC冷媒とを含有する冷凍機用流体組成物を得ることが可能となる。

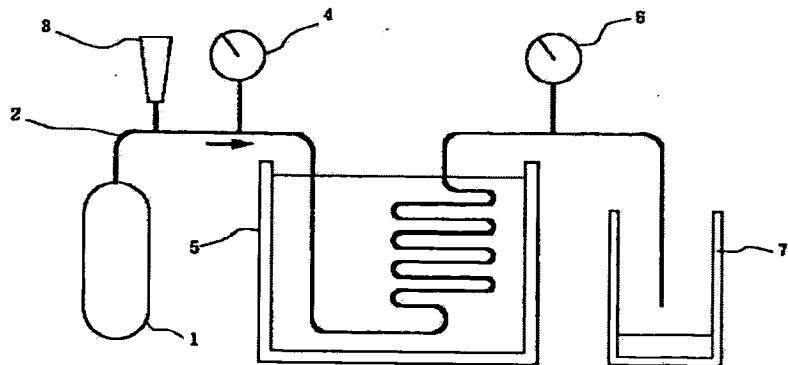
【図面の簡単な説明】

【図1】評価試験4に用いた試験装置である。

【符号の説明】

1：冷媒タンク、2：銅配管、3：流量計、4、6：圧力計、5：恒温槽、7：油受。

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成7年6月28日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0086

【補正方法】変更

【補正内容】

【0086】

【表1】

基 油	動粘度 (mm ² /s)		分子量分布(重量%)			
	40°C	100°C	<200	200~300	301~350	>350
A 分枝型アルキルベンゼン	8.3	2.10	5	93	2	0
B 分枝型アルキルベンゼン	15.3	2.94	4	68	14	14
C 分枝型アルキルベンゼン	16.9	3.15	20	20	19	41
D 分枝型アルキルベンゼン	12.6	2.62	0	83	15	2
E 分枝型アルキルベンゼン	29.0	4.30	2	49	24	25
F 分枝型アルキルベンゼン	35.2	4.52	2	38	35	25
G 分枝型アルキルベンゼン	50.8	5.91	3	32	30	35
H 分枝型アルキルベンゼン	72.6	8.40	3	22	28	49
I 直鎖型アルキルベンゼン	15.4	3.18	0	61	30	9
J 直鎖型アルキルベンゼン	25.6	4.33	1	45	43	11
K 精製カクテル系飲油	32.5	4.71				
L ベンゼンジリコールと2-エチルヘキサン酸のトラステル	7.4	2.05				
M ベンツリスリ-4-2-エチルヘキサン酸/3, 5-トリメチルヘキサン酸のトラステル	66.9	8.18				
N ピ2-エチルヘキシルセバート	11.3	3.19				
O コンブレックスエステル	59.5	9.71				
P ポリエチレンポリブロピレングリコールジメチルテル	161.3	32.25		数平均分子量2500		
Q ポリブロピレングリコールモノブロエーテル	32.5	6.71		数平均分子量690		
R α -メチルジシロロブロピレングリコールジメチルテル化物	41.4	7.18		数平均分子量950		
S トリメチロブロピバン/ブチル-40 炭酸エスル	42.1	5.59		-		
T 744ベンゼンアセチル化物	54.3	4.71		-		

A, C, D, E, P, H: いずれもベンゼンとブロピレンの2~8量体からなる炭素数8~24の分枝オレフィンとを原料にして、フッ化水素酸触媒を用いて製造したモノアルキルベンゼンおよびジアルキルベンゼンの混合物を抽出したもの

B: AとEとの50%重量ブレンド混合物

G: Hを再蒸留したもの

I, J: いずれもベンゼンと灯油留分から炭素数9~18のユーパラフィンを分離したのとを原料にして、フッ化水素酸触媒を用いて製造したモノアルキルベンゼンおよびジアルキルベンゼンの混合物を抽出したもの

O: アジビン酸、ネオベンチルグリコール、および3, 5, 5-トリメチルヘキサノールを反応させて得られたエスル

T: Aのアルキルベンゼンを塩化アルミニウムの存在下塩化アセチルと反応させて製造したもの

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C 10 M 105:20

137:04

131:04)

C 10 N 40:30

識別記号 庁内整理番号

F 1

技術表示箇所